

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/008465

International filing date: 27 April 2005 (27.04.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-131646  
Filing date: 27 April 2004 (27.04.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 30 June 2005 (30.06.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日本国特許庁 10/589669  
JAPAN PATENT OFFICE

19 NOV 2007

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2004年 4月27日

出願番号  
Application Number: 特願2004-131646

パリ条約による外国への出願  
に用いる優先権の主張の基礎  
となる出願の国コードと出願  
番号  
The country code and number  
of your priority application,  
to be used for filing abroad  
under the Paris Convention, is

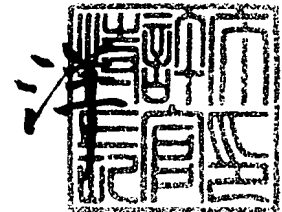
JP2004-131646

出願人  
Applicant(s): トヨタ自動車株式会社

2005年 6月15日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 1043568  
【提出日】 平成16年 4月27日  
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿  
【国際特許分類】 B01D 53/94  
【発明者】  
    【住所又は居所】 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内  
    【氏名】 三浦 真秀  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000003207  
    【氏名又は名称】 トヨタ自動車株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100099759  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 青木 篤  
    【電話番号】 03-5470-1900  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100077517  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 石田 敬  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100087413  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 古賀 哲次  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100123593  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 関根 宣夫  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100082898  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 西山 雅也  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 008268  
    【納付金額】 16,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 0306635

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

セリアージルコニア固溶体を比較的多く含む中心部と、第 2 の金属酸化物を比較的多く含む外皮部とを有する、金属酸化物粒子。

【請求項 2】

前記中心部と前記外皮部とがそれぞれ複数の一次粒子からなる、請求項 1 に記載の金属酸化物粒子。

【請求項 3】

前記第 2 の金属酸化物がセリアである、請求項 1 又は 2 に記載の金属酸化物粒子。

【請求項 4】

前記第 2 の金属酸化物がジルコニアである、請求項 1 又は 2 に記載の金属酸化物粒子。

【請求項 5】

前記外皮部が、アルカリ土類金属及び希土類からなる群より選択される少なくとも 1 種の金属の酸化物を更に含む、請求項 3 又は 4 に記載の金属酸化物粒子。

【請求項 6】

請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の金属酸化物粒子に貴金属が担持されてなる、排ガス浄化触媒。

【請求項 7】

請求項 3 に記載の金属酸化物粒子に白金が担持されてなる、排ガス浄化触媒。

【請求項 8】

請求項 4 に記載の金属酸化物粒子にロジウムが担持されてなる、排ガス浄化触媒。

【請求項 9】

それぞれ異なる等電点を有するセリアージルコニア固溶体のコロイド粒子と第 2 の金属酸化物のコロイド粒子とを少なくとも含有するゾルを提供し、

前記ゾルの pH を、前記第 2 の金属酸化物のコロイド粒子の等電点よりも前記セリアージルコニア固溶体のコロイド粒子の等電点に近づけて、前記セリアージルコニア固溶体のコロイド粒子を凝集させ、

前記ゾルの pH を、前記セリアージルコニア固溶体のコロイド粒子の等電点よりも前記第 2 の金属酸化物のコロイド粒子の等電点に近づけて、凝集した前記セリアージルコニア固溶体のコロイド粒子の周囲に、前記第 2 の金属酸化物のコロイド粒子を凝集させ、そして

得られた凝集物を乾燥及び焼成すること、を含む、セリアージルコニア固溶体を比較的多く含む中心部と、第 2 の金属酸化物を比較的多く含む外皮部とを有する金属酸化物粒子の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】金属酸化物粒子及びその製造方法、並びに排ガス浄化触媒

【技術分野】

【0001】

本発明は、金属酸化物粒子及びその製造方法、並びにこの金属酸化物粒子から製造される排ガス浄化触媒に関する。

【背景技術】

【0002】

自動車エンジン等の内燃機関からの排ガス中には、窒素酸化物( $\text{NO}_x$ )、一酸化炭素( $\text{CO}$ )、炭化水素( $\text{HC}$ )等が含まれるが、これらの物質は、 $\text{CO}$ 及び $\text{HC}$ を酸化すると同時に、 $\text{NO}_x$ を還元できる排ガス浄化触媒によって除去できる。排ガス浄化触媒の代表的なものとしては、白金( $\text{Pt}$ )、ロジウム( $\text{Rh}$ )、パラジウム( $\text{Pd}$ )等の貴金属をγ-アルミナ等の多孔質金属酸化物担体に担持させた三元触媒などが知られている。

【0003】

この金属酸化物担体は様々な材料で作ることができるが、従来は高表面積を得るためにアルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )を使用することが一般的であった。しかしながら近年では、担体の化学的性質を利用して排ガスの浄化を促進するために、セリア( $\text{CeO}_2$ )、ジルコニア( $\text{ZrO}_2$ )、チタン( $\text{TiO}_2$ )などの様々な他の材料を、アルミナと組み合わせて又は組み合わせないで、使用することも提案されている。

【0004】

例えば、排ガス中の酸素濃度の変動を吸収して三元触媒の排ガス浄化能力を高めるために、排ガス中の酸素濃度が高いときに酸素を吸蔵し、排ガス中の酸素濃度が低いときに酸素を放出する酸素吸蔵能( $\text{OSC}$ 能)を有する材料を、排ガス浄化触媒のための担体として用いることが行われている。 $\text{OSC}$ 能を有する材料として代表的なものはセリアである。

【0005】

三元触媒の作用によって $\text{CO}$ 及び $\text{HC}$ の酸化と、 $\text{NO}_x$ の還元とが効率的に進行するためには、内燃機関の空燃比が理論空燃比(ストイキ)であることが必要であるので、排ガス中の酸素濃度の変動を吸収して理論空燃比付近の酸素濃度を維持することは、三元触媒が排ガス浄化能力を発揮するために好ましい。更に近年の研究によれば、セリアは $\text{OSC}$ 能を有するだけでなく、その上に担持される貴金属、特に白金との親和性が強いために、この貴金属の粒成長(シンタリング)を抑制できることが見出されている。

【0006】

このように、セリアは排ガス浄化触媒での使用に関して好ましい性質を有するが、この用途において必要とされる耐熱性を有さないことがある。従って、セリア及びジルコニアを固溶体化して耐熱性を高める方法が開発されている(例えば、特許文献1及び2参照)。

【0007】

【特許文献1】特開平10-194742号公報

【特許文献2】特開平6-279027号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

セリアとジルコニアが均一に混合した固溶体は良好な $\text{OSC}$ 能及び耐熱性を有することが知られているが、この複合金属酸化物によってはセリアによる白金等の貴金属のシンタリング防止を充分に行えないことがある。すなわち、この複合金属酸化物の表面にはセリア及びジルコニアの両者が存在するので、一部の貴金属はセリア部分ではなくジルコニア部分に担持され、従ってシンタリングが防止されないことがある。

【0009】

他方で、ジルコニアに担持されたロジウムは良好な触媒性能を発揮することが知られて

いるが、セリアージルコニア固溶体を用いた場合には、ロジウムはセリア及びジルコニアの両者の上に無秩序に担持され、従ってジルコニア部分に集中的に担持させることができない。

#### 【0010】

従って本発明では、セリアージルコニア固溶体によるOSC能と、貴金属のシンタリング防止のような他の金属酸化物の性質とを良好に組み合わせることができる金属酸化物粒子、このような金属酸化物粒子の製造方法、及びこのような金属酸化物粒子から作られる排ガス浄化触媒を提供する。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0011】

本発明の金属酸化物粒子は、セリアージルコニア固溶体を比較的多く含む中心部と、第2の金属酸化物を比較的多く含む外皮部とを有し、特に中心部と外皮部とがそれぞれ複数の一次粒子からなる。

#### 【0012】

本発明の金属酸化物粒子によれば、中心部のセリアージルコニア固溶体によるOSC能と、外皮部の金属酸化物の性質とを組み合わせることで達成できる。

#### 【0013】

尚、中心部と外皮部が含む金属酸化物に関して使用される表現「比較的多く含む」は、中心部と外皮部のそれぞれにおける金属の全モル数に基づくモル分率に関して使用している。従って例えば「セリアージルコニア固溶体を比較的多く含む中心部」は、中心部におけるセリアージルコニア固溶体を構成するセリウム(Ce)及びジルコニウム(Zr)のモル分率が、外皮部におけるこのセリウム及びジルコニウムのモル分率よりも高いことを意味している。

#### 【0014】

本発明の金属酸化物粒子の1つの態様では、第2の金属酸化物がセリアである。

#### 【0015】

これによれば、中心部のセリアージルコニア固溶体によってOSC能を提供でき、また貴金属、特に白金をこの金属酸化物粒子に担持させたときに、外皮部のセリアによって貴金属のシンタリングを防止できる。

#### 【0016】

本発明の金属酸化物粒子の1つの態様では、第2の金属酸化物がジルコニアである。

#### 【0017】

これによれば、中心部のセリアージルコニア固溶体によってOSC能を提供することができ、また外皮部のジルコニアによって高耐熱性を提供できる。また更に、ロジウムをこの金属酸化物粒子に担持させたときに、外皮部のジルコニアとロジウムとの組み合わせによって良好な触媒性能を提供できる。

#### 【0018】

尚、セリア又はジルコニアを外皮部に比較的多く含むこれらの金属酸化物粒子においては、金属酸化物粒子中の金属の全モル数に基づいて、セリウムとジルコニウムのモル分率が合計で、少なくとも85mol%、特に少なくとも90mol%、より特に少なくとも95mol%であってよい。

#### 【0019】

セリア又はジルコニアを外皮部に比較的多く含むこれらの金属酸化物粒子の1つの態様では、外皮部が、セリア又はジルコニアの他に、アルカリ土類金属及び希土類からなる群より選択される少なくとも1種の金属の酸化物、特に酸化イットリウム( $Y_2O_3$ )を更に含む。

#### 【0020】

これによれば、外皮部の耐熱性及び／又は酸素伝導性が改良され、中心部のセリアージルコニア固溶体によるOSC能を良好に活用できる。

#### 【0021】

本発明の排ガス浄化触媒は、本発明の金属酸化物粒子に貴金属が担持されてなる。

【0022】

本発明の排ガス浄化触媒によれば、中心部のセリアージルコニア固溶体によるOSC能と、外皮部の金属酸化物粒子に担持された貴金属の性質とを組み合わせることで有することができる。

【0023】

本発明の排ガス浄化触媒の1つの態様では、第2の金属酸化物がセリアである本発明の金属酸化物粒子に白金が担持されてなる。

【0024】

この排ガス浄化触媒によれば、中心部のセリアージルコニア固溶体によるOSC能と、外皮部のセリアによる白金のシンタリング防止とを達成できる。

【0025】

本発明の排ガス浄化触媒の他の1つの態様では、第2の金属酸化物がジルコニアである本発明の金属酸化物粒子にロジウムが担持されてなる。

【0026】

この排ガス浄化触媒によれば、中心部のセリアージルコニア固溶体によるOSC能と、外皮部のジルコニアによる高耐熱性と、外皮部のジルコニアとロジウムとの組み合わせによる触媒作用とを達成できる。

【0027】

セリアージルコニア固溶体を比較的多く含む中心部と、第2の金属酸化物、特にセリア又はジルコニアを比較的多く含む外皮部とを有する金属酸化物粒子を製造する本発明の方法は、それぞれ異なる等電点を有するセリアージルコニア固溶体のコロイド粒子と第2の金属酸化物、特にセリア又はジルコニアのコロイド粒子とを少なくとも含有するゾルを提供し；ゾルのpHを、第2の金属酸化物のコロイド粒子の等電点よりもセリアージルコニア固溶体のコロイド粒子の等電点に近づけて、特にセリアージルコニア固溶体のコロイド粒子の等電点±1.0、より特に等電点±0.5の範囲内まで近づけて、セリアージルコニア固溶体のコロイド粒子を凝集させ；ゾルのpHを、セリアージルコニア固溶体のコロイド粒子の等電点よりも第2の金属酸化物のコロイド粒子の等電点に近づけて、特に第2の金属酸化物のコロイド粒子の等電点±1.0、より特に等電点±0.5の範囲内まで近づけて、凝集したセリアージルコニア固溶体のコロイド粒子の周囲に、第2の金属酸化物のコロイド粒子を凝集させ、そして；得られた凝集物を乾燥及び焼成することを含む。

【0028】

本発明の方法によれば、セリアージルコニア固溶体を比較的多く含む中心部と、第2の金属酸化物を比較的多く含む外皮部とを有し、中心部と外皮部とがそれぞれ複数の一次粒子からなる金属酸化物粒子を得ることができる。

【0029】

この方法によって得られる金属酸化物粒子は、比較的小さい粒径、例えば10 $\mu$ m未満、5 $\mu$ m未満、1 $\mu$ m未満、500nm未満、200nm未満、100nm未満、又は50nm未満の平均粒子径で、セリアージルコニア固溶体を比較的多く含む中心部と、第2の金属酸化物を比較的多く含む外皮部とからなる構造を有することができる。例えば実際に原料として用いたゾルが5nm程度の平均粒子径を有する場合、本発明の方法によって合成された金属酸化物粒子の平均粒子径は50nm以下にできる。

【0030】

ここで、用語「コロイド粒子」は、液体、特に水に分散している金属酸化物又は酸素に結合した金属を有する粒子であって、分散媒を除去し、焼成することによって金属酸化物を生成するものを意味している。この「コロイド粒子」は、一般には1~1000nm、特に1~500nmの直径を有するものとして理解され、例えば100nm未満又は50nm未満の直径を有するものを入手できる。

【0031】

またここで、用語「ゾル」は、コロイド粒子を液体である分散媒に分散させてなる分散

系を意味し、コロイド溶液として言及されることもある。ゾルに含まれる分散媒は、水であることが一般的であるが、必要に応じてアルコール、アセチルアセトン等の有機分散媒を含むこともできる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0032】

本発明について図1及び2を用いて説明する。ここで図1及び2は、それぞれ本発明の金属酸化物粒子の断面図である。

【0033】

この図1で示されるように、本発明の金属酸化物粒子は、セリアージルコニア固溶体を比較的多く含む中心部1と、セリア又はジルコニアのような第2の金属酸化物を比較的多く含む外皮部2とを有する。ここで、中心部と外皮部は、図2で示すように、それぞれ複数の一次粒子(1a, 2a)からなっている。図2で示すように、それぞれ複数の一次粒子(1a, 2a)からなっている。図2で示すように、それぞれ複数の一次粒子(1a, 2a)からなっている。

【0034】

この金属酸化物粒子は、例えば10 $\mu$ m未満、5 $\mu$ m未満、1 $\mu$ m未満、500nm未満、200nm未満、100nm未満、又は50nm未満の平均粒子径を有することができる。

【0035】

ここで中心部1と外皮部2との境界は必ずしも明確なものではなく、組成が徐々に変化している部分として現れていてもよい。また、中心部1と外皮部2との境界部が第1の金属酸化物と第2の金属酸化物との混合物、特に固溶体であってもよい。尚、図1では外皮部2が連続であるように示されているが、これは不連続であってもよい。

【0036】

中心部と外皮部とがそれぞれ複数の一次粒子からなっている場合、これらの一次粒子は、本発明の金属酸化物粒子をゾルから形成する場合にはそのゾル中のコロイド粒子に対応するものであり、それぞれの一次粒子の間に明確な境界を有することも有さないこともある。

【0037】

図1から明らかなように、本発明の金属酸化物粒子では、従来技術で得ることを意図しているセリアージルコニア固溶体自体を金属酸化物粒子の中心部とし、その外皮部としてセリア又はジルコニアのような第2の金属酸化物を用いている。

【0038】

本発明に関して使用される第2の金属酸化物としては任意の金属酸化物を選択することができ、所望とされる金属酸化物粒子の外皮部に露出させることが好ましい金属酸化物として選択できる。上述のようにこの第2の金属酸化物として好ましいものはセリア又はジルコニアである。

【0039】

セリアージルコニア固溶体を含む外皮部、並びにジルコニア又はセリアを含む中心部は、セリウム(Ce)及びジルコニウム(Zr)以外の金属、例えばアルカリ土類金属及び希土類元素からなる群より選択される金属、特にイットリウム(Y)を含むことができる。これらのアルカリ土類金属及び希土類元素、特にイットリウムの酸化物は、ジルコニア、セリア及び／又はセリアージルコニア固溶体に優れた耐熱性を提供する傾向がある。

【0040】

本発明の排ガス浄化触媒は本発明の金属酸化物粒子に、白金、ロジウム、パラジウムのような貴金属を担持して製造できる。

【0041】

金属酸化物粒子への貴金属の担持は、公知の方法を任意に使用して行うことができるが、例えば貴金属の塩及び／又は錯塩を含有する溶液を吸水担持し、乾燥及び焼成する方法が挙げられる。金属酸化物粒子への貴金属の担持量は、金属酸化物粒子に対して0.01～5質量%、特に0.1～2質量%であってよい。

【0042】



本発明の排ガス浄化触媒は、それ自体を成形して用いるだけでなく、モノリス担体、例えばセラミックス製ハニカムにコートして用いることもできる。

#### 【0043】

本発明の金属酸化物粒子は、任意の方法で製造できるが、特に本発明の方法によって製造できる。

#### 【0044】

以下ではこの本発明の方法の各工程について説明する。

#### 【0045】

(混合ゾルの提供)

この本発明の方法では、始めに、それぞれ異なる等電点を有するセリアージルコニア固溶体のコロイド粒子と第2の金属酸化物、特にセリア又はジルコニアのコロイド粒子とを少なくとも含有するゾルを提供する。

#### 【0046】

ここで提供される具体的なゾルとしては、金属のアルコキシド、アセチルアセトナート、酢酸塩、及び硝酸塩などを加水分解及び縮合して得られた物質を挙げることができる。アルミナゾル、ジルコニアゾル、チタニアゾル及びセリアゾルのようなゾルは、公知の材料であり、市販されているものを入手することもできる。

#### 【0047】

セリアージルコニア固溶体のコロイド粒子を含有するゾルは、セリアージルコニア固溶体を得るための一般的な方法で得ることができる。すなわち、例えばセリウム塩とジルコニウム塩とを含有する溶液において加水分解及び縮合を行わせ、これを熟成させ、セリアージルコニア固溶体のコロイド粒子を含有するゾルを得ることができる。この熟成は一般に高温及び高圧で行うことが好ましく、例えば耐圧容器内において120℃で72時間にわたって行うことができる。

#### 【0048】

一般に販売されている金属酸化物のゾルは、含有されるコロイド粒子の等電点と離れたpHを有し、それによって含有されるコロイド粒子が互いに静電的に反発して凝集を防ぐようにされている。すなわち等電点がアルカリ側にあるコロイド粒子を含有するゾルでは、ゾルを酸性にすることによって安定化している(酸性安定化ゾル)。また等電点が酸性側にあるコロイド粒子を含有するゾルでは、ゾルをアルカリ性にすることによって安定化している(アルカリ安定化ゾル)。

#### 【0049】

ここでこのコロイド粒子の等電点は粒子を構成する酸化物のような材料自体によって限定されるものではなく、コロイド粒子の表面改質、特に有機化合物によるコロイド粒子の表面改質などによって任意に設定できるものである。従って本発明の方法で用いるセリアージルコニア固溶体のコロイド粒子、及びセリア又はジルコニアのような第2の金属酸化物のコロイド粒子は、本発明のために適切なpHを有するように任意に選択できる。例えば、これらのコロイド粒子の等電点のpHが、3以上、特に4以上、より特に5以上離れているように選択できる。

#### 【0050】

本発明の方法の実施に関して必要なコロイド粒子の等電点は、任意の方法によって得ることができるが、例えば電気泳動光散乱法で測定できる。

#### 【0051】

本発明の方法で使用できる少なくとも2種類のコロイド粒子を含有するゾルは、任意の方法で得ることができるが、特に異なるゾルを混合することによって得ることができる。またこれらのコロイド粒子の混合比は、所望とされる金属酸化物粒子の性質に依存して任意に決定できる。

#### 【0052】

本発明の方法において、金属酸化物粒子に含ませることが好ましいアルカリ土類金属及び希土類のような元素は、コロイド粒子としてだけではなく、金属塩、例えば硝酸塩とし

ても、ゾルに含有させることができる。

#### 【0053】

（セリアージルコニア固溶体の凝集）

この本発明の方法では、次に、ゾルのpHを、第2の金属酸化物のコロイド粒子の等電点よりもセリアージルコニア固溶体のコロイド粒子の等電点に近づけて、セリアージルコニア固溶体のコロイド粒子を凝集させる。

#### 【0054】

上述のように、一般に入手できるゾルは、コロイド粒子の等電点と離れたpHを有し、それによってコロイド粒子が大きい正又は負の電荷を有し、静電的な作用によって沈殿を抑制するようにされている。従ってセリアージルコニア固溶体のコロイド粒子と第2の金属酸化物のコロイド粒子とを含有するゾルにおいて、ゾルのpHをセリアージルコニア固溶体のコロイド粒子の等電点付近まで変動させると、このセリアージルコニア固溶体のコロイド粒子のゼータ電位が小さくなって粒子間の電気的な反発が小さくなり、それによってセリアージルコニア固溶体のコロイド粒子の凝集が促進される。ここではゾルのpHが、第2の金属酸化物のコロイド粒子の等電点からは比較的離れているので、第2の金属酸化物のコロイド粒子は比較的大きいゼータ電位を有し、従って第2の金属酸化物のコロイド粒子の凝集は抑制されている。

#### 【0055】

尚、コロイド粒子を凝集させるときに、凝集させようとするコロイド粒子の等電点を通過するようにゾルのpHを変動させると、ゾルのpHがこの等電点を通過するときこのコロイド粒子のゼータ電位がゼロになり、従ってこのコロイド粒子の凝集をより確実に行うことができる。

#### 【0056】

ゾルのpHの調節は、任意の酸又はアルカリを添加することによって行うことができる。例えば、酸としては氡酸、例えば硝酸、塩酸等を用いることができ、アルカリとしては、アンモニア水、水酸化ナトリウム等を用いることができる。また、ゾルのpHの調節は、単に複数種のゾルを混合することによって達成することもできる。

#### 【0057】

このゾルのpHの調節は、pHメーターでゾルのpHを測定しながら、酸又はアルカリをゾルに添加して達成できる。またこれは、予めサンプリングしたゾルを用いてpH調節に必要な酸又はアルカリの量を測定し、それに基づいてゾル全体のために必要とされる酸又はアルカリの量を決定し、ゾル全体に添加することによっても達成できる。

#### 【0058】

（第2の金属酸化物のコロイド粒子の凝集）

この本発明の方法では、次に、ゾルのpHを、セリアージルコニア固溶体のコロイド粒子の等電点よりも第2の金属酸化物のコロイド粒子の等電点に近づけて、凝集したセリアージルコニア固溶体のコロイド粒子の周囲に、第2の金属酸化物のコロイド粒子を凝集させる。

#### 【0059】

このように、凝集したセリアージルコニア固溶体のコロイド粒子を含有するゾルのpHを、セリア又はジルコニアのような第2の金属酸化物のコロイド粒子の等電点付近まで変動させると、第2の金属酸化物のコロイド粒子のゼータ電位が小さくなって粒子間の電気的な反発が小さくなり、それによって第2の金属酸化物のコロイド粒子の凝集が促進される。ここではゾルのpHが、セリアージルコニア固溶体のコロイド粒子の等電点からは比較的離れているので、セリアージルコニア固溶体のコロイド粒子の凝集が抑制されて、セリアージルコニア固溶体のコロイド粒子の周囲に第2の金属酸化物のコロイド粒子が堆積する。

#### 【0060】

尚、ゾルのpHの調節については上記セリアージルコニア固溶体の凝集の場合と同様である。

#### 【0061】

##### （凝集物の乾燥及び焼成）

上記のようにして得られる凝集体を乾燥及び焼成することによって、セリアージルコニア固溶体を比較的多く含む中心部と、第2の金属酸化物を比較的多く含む外皮部とを有し、且つ中心部と外皮部とがそれぞれ複数の一次粒子からなる金属酸化物粒子が得られる。

#### 【0062】

ゾルからの分散媒の除去及び乾燥は、任意の方法及び任意の温度で行うことができる。これは例えば、ゾルを120℃のオープンに入れて達成できる。このようにしてゾルから分散媒を除去及び乾燥して得られた原料を焼成して、金属酸化物粒子を得ることができる。この焼成は、金属酸化物合成において一般的に用いられる温度、例えば500～1100℃の温度で行うことができる。

#### 【0063】

以下、本発明を実施例に基づき更に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

##### 【実施例】

#### 【0064】

以下の実験におけるゾルのpHの測定は、pHメーターを使用し、pHメーター電極をゾルに直接に浸漬して行った。

#### 【0065】

##### （実施例1）

この実施例では、中心部がセリアージルコニア固溶体を比較的多く含み、且つ外皮部がセリア及び酸化イットリウム（イットリア）を比較的多く含む金属酸化物粒子を得て、これに白金を担持する。

#### 【0066】

硝酸アンモニウムセリウムとオキシ硝酸ジルコニウム・二水和物とを、セリア（ $\text{CeO}_2$ ）とジルコニア（ $\text{ZrO}_2$ ）との重量比が60：40になるようにして蒸留水に溶解し、0.5molの混合水溶液を得た。耐圧容器内において120℃で72時間にわたってこの混合溶液を熟成させ、セリアージルコニア固溶体のコロイド粒子を含有するゾルを得た。

#### 【0067】

その後、このセリアージルコニア固溶体のコロイド粒子（等電点pH8.2）を含有する酸性安定化ゾルと、アルカリ安定化セリアゾル（等電点pH4.0）と、アルカリ安定化イットリア（ $\text{Y}_2\text{O}_3$ ）ゾルとを混合して、セリアとセリアージルコニア固溶体とイットリアとの重量比が58：38：4になるようにした。攪拌を行いながら、この混合ゾルにアンモニア（ $\text{NH}_3$ ）水溶液を滴下してpHを10にし、セリアージルコニア固溶体を凝集させた。その後、攪拌を行いながら、この混合ゾルに硝酸（ $\text{HNO}_3$ ）水溶液を滴下してpHを3.0にし、セリア及びイットリアを凝集させた。この溶液を120℃で24時間にわたって乾燥し、得られた乾燥物を700℃で5時間にわたって焼成して、金属酸化物粒子を得た。

#### 【0068】

このようにして得た金属酸化物粒子を、重量にして6倍の蒸留水に分散させ、白金が金属酸化物粒子に対して1.0重量%となるようにして、ジニトロジアンミン白金溶液を添加し、1時間にわたって攪拌した。更に120℃で水分を乾燥し、500℃で2時間にわたって焼成した。得られた触媒を1mm角のペレット状に成形して性能評価に用いた。

#### 【0069】

##### （実施例2）

この実施例では、中心部がセリアージルコニア固溶体を比較的多く含み、且つ外皮部がジルコニア及びイットリアを比較的多く含む金属酸化物粒子を得て、これにロジウムを担持する。

#### 【0070】

実施例と同様にしてセリアージルコニア固溶体のコロイド粒子を含有するゾルを得た。

【0071】

その後、このセリアージルコニア固溶体のコロイド粒子（等電点pH8.2）を含有する酸性安定化ゾルと、アルカリ安定化ジルコニアゾル（等電点pH3.5）と、アルカリ安定化イットリアゾルとを混合して、ジルコニアとセリアージルコニア固溶体とイットリアとの重量比が58:38:4になるようにした。攪拌を行いながら、この混合ゾルにアンモニア水溶液を滴下してpHを10にし、セリアージルコニア固溶体を凝集させた。その後、攪拌を行いながら、この混合ゾルに硝酸水溶液を滴下してpHを3.0にし、ジルコニア及びイットリアを凝集させた。この溶液を120℃で24時間にわたって乾燥し、得られた乾燥物を700℃で5時間にわたって焼成して、金属酸化物粒子を得た。

【0072】

このようにして得た金属酸化物粒子を、重量にして6倍の蒸留水に分散させ、ロジウムが金属酸化物粒子に対して0.5重量%となるようにして、硝酸ロジウム溶液を添加し、1時間にわたって攪拌した。更に120℃で水分を乾燥し、500℃で2時間にわたって焼成した。得られた触媒を1mm角のペレット状に成形して性能評価に用いた。

【0073】

〔比較例1〕

この実施例では、イットリアを添加したジルコニア粉末に白金を担持する。

【0074】

イットリアを添加したジルコニア粉末（イットリア含有率は3重量%）に、実施例1と同様にして白金を担持した。得られた触媒を1mm角のペレット状に成形して性能評価に用いた。

【0075】

〔比較例2〕

この実施例では、ジルコニア粉末にロジウムを担持する。

【0076】

ジルコニア粉末に、実施例2と同様にしてロジウムを担持した。得られた触媒を1mm角のペレット状に成形して性能評価に用いた。

【0077】

〔比較例3〕

この実施例では、セリア粉末に白金を担持する。

【0078】

セリア粉末に、実施例1と同様にして白金を担持した。得られた触媒を1mm角のペレット状に成形して性能評価に用いた。

【0079】

〔比較例4〕

この実施例では、セリア粉末にロジウムを担持する。

【0080】

セリア粉末に、実施例2と同様にしてロジウムを担持した。得られた触媒を1mm角のペレット状に成形して性能評価に用いた。

【0081】

〔比較例5〕

この実施例では、セリアージルコニア-イットリア固溶体からなる金属酸化物粒子を得て、これに白金を担持する。

【0082】

蒸留水に、硝酸アンモニウムセリウム、オキシ硝酸ジルコニウム二水和物、硝酸イットリウムを、セリアとジルコニアとイットリアとの重量比が58:38:4になるように加え、攪拌して溶解させた。攪拌を行いながら、この溶液にアンモニア水溶液を滴下してpHを9にし、沈殿を生じさせた。この溶液を、実施例1と同様に乾燥及び焼成して、金属酸化物粒子を得た。

【0083】

このようにして得た金属酸化物粒子に、実施例1と同様にして白金を担持させた。得られた触媒を1mm角のペレット状に成形して性能評価に用いた。

【0084】

(比較例6)

この実施例では、セリアージルコニア-イットリア固溶体からなる金属酸化物粒子を得て、これにロジウムを担持する。

【0085】

比較例5と同様にしてセリアージルコニア-イットリア固溶体からなる金属酸化物粒子を得た。この金属酸化物粒子に、実施例2と同様にしてロジウムを担持させた。得られた触媒を1mm角のペレット状に成形して性能評価に用いた。

【0086】

(比較例7)

この実施例では、中心部がジルコニアを比較的多く含み、且つ外皮部がセリア及びイットリアを比較的多く含む金属酸化物粒子を得て、これに白金を担持する。

【0087】

酸性安定化ジルコニアゾル(等電点pH8.5)と、アルカリ性安定化セリアゾル(等電点pH3.5)と、アルカリ安定化イットリア( $Y_2O_3$ )ゾルとを混合して、セリアとジルコニアとイットリアとの重量比が58:38:4になるようにした。攪拌を行いながら、この混合ゾルにアンモニア水溶液を滴下してpHを10にし、ジルコニアを凝集させた。その後、攪拌を行いながら、この混合ゾルに硝酸水溶液を滴下してpHを3.0にし、セリア及びイットリアを凝集させた。この溶液を実施例1と同様に乾燥及び焼成して、金属酸化物粒子を得た。

【0088】

このようにして得た金属酸化物粒子に、実施例1と同様にして白金を担持させた。得られた触媒を1mm角のペレット状に成形して性能評価に用いた。

【0089】

(触媒性能評価)

表1の組成のリッチガス及びリーンガスを1分毎に切り替えて、1,000℃で5時間にわたって耐久を行った。耐久を行った触媒に対し、表1の組成のリッチガス及びリーンガスを1Hzで切り替えながらこれらのガスを昇温させて、HC(炭化水素)の浄化率が50%になる温度(HC-T50)を調べた。またCO(2%)とO<sub>2</sub>(1%)とを1分間隔で切り替えて、COを流通させているときのCO<sub>2</sub>発生量からOSC能(酸素貯蔵能力)(O<sub>2</sub>mmol/担体-g)を算出した。また比表面積(SSA)を、BET一点法を用いて測定した。また更に、これらの触媒の白金粒子径を、-80℃でのCOパルス吸着法で求めた。得られた結果を表2に示している。

【0090】

【表1】

表1: ガス組成

	N <sub>2</sub> (%)	CO <sub>2</sub> (%)	NO (ppm)	CO (%)	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (ppmC)	H <sub>2</sub> (%)	O <sub>2</sub> (%)	H <sub>2</sub> O (%)
リッチガス	バランス	10	2200	2.80	2500	0.27	0.77	10
リーンガス	バランス	10	2200	0.81	2500	0	1.7	10

【0091】

【表 2】

表 2 : 1000°Cリッチ／リーン耐久後の触媒性能

	触媒担体	貴金属	HC-T50 (°C)	OSC※1	SSA [m <sup>2</sup> /g]	Pt粒子径 [nm]
実施例1	外皮部 (Ce, Y)O <sub>x</sub> - 中心部 (Ce, Zr)O <sub>x</sub>	Pt	238	0.42	28	7
実施例2	外皮部 (Zr, Y)O <sub>x</sub> - 中心部 (Ce, Zr)O <sub>2</sub>	Rh	256	0.38	27	—
比較例1	(Zr, Y)O <sub>x</sub>	Pt	294	0.00	23	18
比較例2	ZrO <sub>2</sub>	Rh	276	0.00	28	—
比較例3	CeO <sub>2</sub>	Pt	302	0.02	12	23
比較例4	CeO <sub>2</sub>	Rh	354	0.05	9	—
比較例5	(Ce, Zr, Y)O <sub>x</sub>	Pt	272	0.31	27	16
比較例6	(Ce, Zr, Y)O <sub>x</sub>	Rh	351	0.29	27	—
比較例7	外皮部 (Ce, Y)O <sub>x</sub> - 中心部 ZrO <sub>2</sub>	Pt	251	0.30	26	12

※OSC単位 : O<sub>2</sub>-mmol/担体-g

## 【0092】

表 2 から明らかなように、実施例 1 及び 2 の触媒は、同じ貴金属を有する比較例 1 ～ 7 の触媒と比較して、HC-T50 温度が低く、すなわち比較的低温でも高い活性を有する。これは下記のような本発明の利益に起因するものと考えられる：OSC 能の測定結果で示されているように、本発明の実施例 1 及び 2 の触媒では、外皮部のセリアの存在にも関わらず、セリア-ジルコニア固溶体による大きいOSC 能を有する。比表面積の測定結果で示されているように、本発明の実施例 1 及び 2 の触媒では、セリア-ジルコニア固溶体又はジルコニアの担体（比較例 1、2 及び 5 ～ 7）で示されるような大きい比表面積を維持している。Pt 粒子径で示されているように、本発明の実施例 1 の触媒では、外皮部にセリアが主に存在することによって、セリア-ジルコニア固溶体（比較例 5）でよりも良好に白金のシンタリングを防止している。また実施例 2 の触媒では、ジルコニアに担持されたロジウムによる良好な触媒性能を有し、従ってロジウムを担持しているセリア-ジルコニア固溶体（比較例 6）でよりも低いHC-T50 温度を有する。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0093】

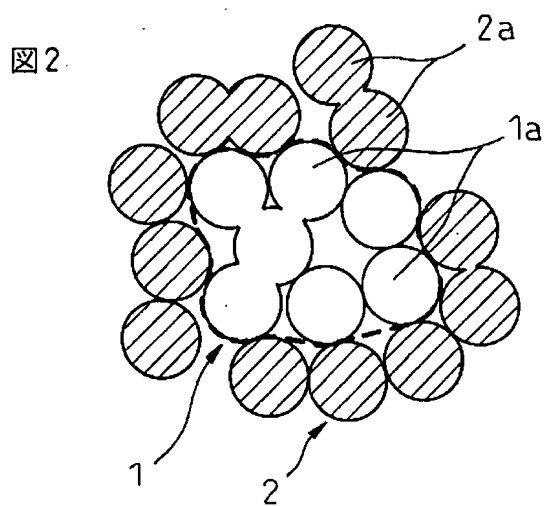
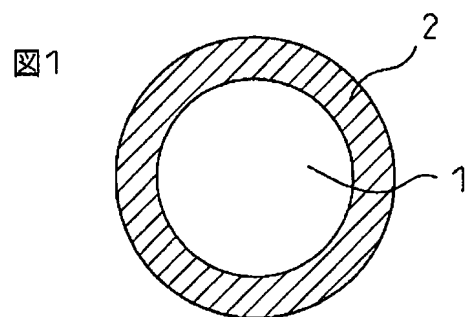
【図 1】本発明の金属酸化物粒子の 1 つの態様を表す断面図である。

【図 2】本発明の金属酸化物粒子の他の態様を表す断面図である。

## 【符号の説明】

## 【0094】

- 1 … 中心部
- 1 a … 中心部を構成する 1 次粒子
- 2 … 外皮部
- 2 a … 外皮部を構成する 1 次粒子



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 排ガス浄化触媒の製造において有用な複数の性質を組み合わせる有する金属酸化物粒子及びその製造方法、並びに排ガス中の成分を浄化するための排ガス浄化触媒を提供する。

【解決手段】 セリアージルコニア固溶体を比較的多く含む中心部1と、セリア又はジルコニアのような第2の金属酸化物を比較的多く含む外皮部2とを有する金属酸化物粒子、及びその製造方法、並びにこの金属酸化物粒子から得られる排ガス浄化触媒とする。

【選択図】 図1



出願人履歴

0 0 0 0 0 3 2 0 7

19900827

新規登録

5 0 1 3 2 4 7 8 6

愛知県豊田市トヨタ町1番地

トヨタ自動車株式会社